



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 389 060 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- (45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **20.07.94** (51) Int. Cl. 5: **C09D 7/12, B05D 3/10,  
E01F 9/04**
- (21) Anmeldenummer: **90200662.6**
- (22) Anmeldetag: **20.03.90**

(54) Streufähiges körniges Material, Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verfahren zu dessen Verwendung zur Herstellung einer Deckschicht im Straßenbau oder zur Herstellung von Straßenmarkierungen.

- (30) Priorität: **20.03.89 FR 8903601**
- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.09.90 Patentblatt 90/39**
- (45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**20.07.94 Patentblatt 94/29**
- (84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL**
- (56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 165 906**  
**US-A- 4 360 446**

- (73) Patentinhaber: **VELUVINE B.V.**  
**Ramshoorn 11**  
**NL-4824 AG Breda(NL)**
- (72) Erfinder: **Van der Klaauw, Johannes Petrus**  
**St. Jozefstraat 5**  
**NK-4758 TD Standdaarbuiten(NL)**
- (74) Vertreter: **Smulders, Theodorus A.H.J., Ir. et al**  
**Vereenigde Octrooibureaux**  
**Nieuwe Parklaan 97**  
**NL-2587 BN 's-Gravenhage (NL)**

**EP 0 389 060 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein streufähiges körniges Material, geeignet zum Härtzen von flüssigen Bindemitteln, die auf Substratoberflächen aufgebracht sind. Diese Substratoberflächen können z.B. Wandflächen, Hausfassaden, Bahnsteige, Treppen usw. sein.

Insbesondere betrifft die Erfindung auch ein streufähiges Griffigkeitsmittel und/oder Reflexionsmittel für Farbmarkierungen auf Verkehrsflächen, das gleichzeitig Härtung eines vorher aufgebrachten härtbaren flüssigen Bindemittels bewirken kann. Verkehrsfächen, Parkplätze, sowie Fahrbahnen in Fabrikgeländen müssen umfangreich durch Auftragen von weißen, gelben oder auch andersfarbigen Markierungsfarben markiert werden. Diese Markierungsfarben müssen in kürzester Zeit aushärten bzw. zumindest trocknen, so daß sie in der Regel bereits nach wenigen Minuten oder höchstens Stunden befahren werden können. Im allgemeinen werden für hochwertige Markierungen sogenannte Zweikomponenten-Farben verwendet. Die beiden Komponenten sind einzeln lange lagerfähig. Nach dem Vermischen tritt durch chemische Reaktion sehr schnell eine Härtung ein, wobei die Komponenten so gewählt werden, daß die Härtung kalt d.h. bei Raumtemperatur ohne zusätzliche weitere Maßnahmen, wie Erhitzen, Bestrahlen mit energiereicher Strahlung und dergleichen erfolgen kann. Gemäß einer Arbeitsweise werden beide Komponenten im notwendigen Mischungsverhältnis um eine einwandfreie chemische Reaktion zur Härtung zu gewährleisten mittels Dosierpumpen bzw. Förderpumpen Mischvorrichtungen zugeführt, wo eine Homogenisierung erfolgt. Unmittelbar anschließend wird das Gemisch mit Farbpistolen, z.B. Airless-Pistolen appliziert. Um die geforderten Griffigkeits- und Reflexionswerte auf Straßen oder Flughäfen zu ergeben, müssen Nachstreumittel, insbesondere Glasperlen, Sand und Mittel mit porösen Oberflächen in das flüssige Material mittels Walzenstreuer oder Spritzpistole ein- bzw. aufgebracht werden. Nach einer anderen bekannten Verfahrensweise wird die eigentliche Farbkomponente im konventionellen Spritzverfahren auf die Verkehrsfläche aufgebracht und die Härterkomponente in Pulverform, gegebenenfalls in Abmischung mit Griffigkeitsmitteln und Glasperlen mit einem Walzengerät nachgestreut. Durch das niedrige spezifische Gewicht der Härter, z.B. der Peroxide sind Verwehungen durch Windbeeinflussung möglich. Daraus resultiert, daß die eingestellte Nachstreumittelmenge nicht konstant eingehalten werden kann, ein relativ hoher Materialverlust beim Streumittelauftrag eintritt und eine ungleichmäßige Härtung erzielt wird. Um derartigen Nachteilen abzuhelpfen, wurden Verfahren und Vorrichtungen zum Markieren von Ver-

kehrsflächen durch Antrag von kalthärtenden Zweikomponenten-Farben und gegebenenfalls Griffigkeitsmitteln und Reflexionsmitteln bereitgestellt.

Bei dem Verfahren der EPA 00 74 494 sind beispielsweise die Härterkomponenten in Form einer Lösung oder Dispersion aufgebracht. Unmittelbar anschließend oder nach mehreren Stunden wird die zweite Komponente aufgebracht, die nach Vermischen mit der ersten Komponente ein kalthärtendes Bindemittel ergibt. Gegebenenfalls können noch Pigmente und unmittelbar anschließend Griffigkeitsmittel und/oder Glasperlen aufgetragen werden. Bei einer derartigen Verfahrensweise ist eine große Härtermenge erforderlich, die Schichtdicke ist begrenzt und es ist ein mehrfacher Auftrag der Komponenten notwendig.

Aus EP-A-0 165 906 ist es bekannt, Straßenmarkierungen herzustellen, bei denen ein flüssiges Bindemittel und auch ein Griffigkeits- oder Reflexionsmittel aufgebracht wird, das mit einem Katalysator zum Härtzen des Bindemittels, z.B. Benzoylperoxid, beschichtet ist. Für dieses Beschichten wird ein organisches Lösungsmittel verwendet, vorzugsweise Azeton, das man danach verflüchtigen läßt. Dieses bekannte Verfahren hat als Nachteile, daß ein organisches Lösungsmittel verwendet wird, das nachher verflüchtigt werden muß, daß in der Regel eine gute Haftung nur dann erreicht werden kann, wenn das Kernmaterial einigermaßen porös ist oder wenigstens eine rauhe Oberfläche aufweist, und daß nicht unter allen Umständen ein freiflüssiges Produkt erhalten wird, das seine freifließende Eigenschaften während langer Zeit beibehält.

Es ist jetzt gefunden worden, daß die obenannten Nachteile behoben werden können, wenn das körnige Material aus einem festen Kernmaterial besteht, an das Dibenzoylperoxid mit Hilfe eines bei Raumtemperatur festen Weichmachers gebunden ist.

Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Herstellung eines solchen streufähigen körnigen Materials wie weiter beschrieben sowie auf die Verwendung dieses Materials, insbesondere bei der Herstellung einer Deckschicht im Straßenbau oder zur Herstellung von Straßenmarkierungen.

Das vorliegende streufähige körnige Material mit z.B. einem Griffigkeitsmittel und/oder Reflexionsmittel als festem Kernmaterial weist den Vorteil auf, daß es in einem einmaligen Auftrag auf das auf die Oberfläche, z.B. Verkehrsfläche, aufgebrachte flüssige Bindemittel aufgebracht werden kann und die Doppelfunktion des Härters (Dibenzoylperoxid) und der Verleihung von Farbe, Struktur, Griffigkeit bzw. Reflexionsvermögen aufweist. Es lassen sich hierdurch mehrfache Aufträge verschiedener fester und/oder flüssiger Schichten vermeiden. Darüber hinaus ergibt sich eine günstige Dosierungsmöglichkeit; es hat sich gezeigt, daß

wesentlich geringere Härtermengen bezogen auf das eingesetzte Bindemittel notwendig sind als sie bisher erforderlich waren. Durch die starke Bindung des Härtermittels an den relativ schweren Füllstoff besteht die Gefahr von Windverwehungen nicht. Es hat sich auch gezeigt, daß eine ausgezeichnete Durchhärtung mit Bindung des Kernmaterials, wie z.B. des Griffigkeitsmittels und/oder Reflexionsmittels, an das Bindemittelsystem bewirkt wird. Außerdem können durch den Einsatz des Härter, gebunden am Kernmaterial mit hohem spezifischem Gewicht, größere Schichtdecken des flüssigen Bindemittels härteten, da die schweren Partikeln mit dem Härter in die Bindemittelschicht eindringen und im Gegensatz zum leichten, auf der Bindemittelschicht schwimmenden Härter ohne Kernmaterial eine vollständige Durchhärtung ermöglichen.

Als Kernmaterial für den Härter werden erfindungsgemäß übliche streufähige feste Kernmaterialien, wie z.B. Griffigkeitsmittel und/oder Reflexionsmittel eingesetzt. Streufähige Kernmaterialien, wie Griffigkeitsmittel sind beispielsweise Sand, gesinterter Sand (z.B. Cristobalitsand), Quarzmehl, kalzinerter Flintstein. Beispiele von kalziniertem Flintstein sind das Handelsprodukt "Luxovit" der Fa. Superfos (Dänemark) und das Handelsprodukt "Minigrain" der Fa. Sanson (Frankreich). Derartige Füllstoffe und insbesondere der erfindungsgemäß insbesondere als Griffigkeitsmittel bevorzugte Flintstein weisen im allgemeinen Korngrößen von 0,5 bis 2,5 mm auf. Als streufähiges Reflexionsmittel kommen z.B. Glasperlen in Frage. Vorzugsweise weisen diese Korngrößen von 0,1 bis 0,8 mm auf.

Übliche Anstrichmittel, die durch Dibenzoylperoxid gehärtet werden können, sind solche auf Acrylbasis und/oder auf der Basis ungesättigter Polyester, bzw. Polyester- oder Acrylpolymeren, gelöst in Acrylsäure- oder Methacrylsäureester-Monomeren. Derartige Systeme sind dem Fachmann geläufig und bedürfen keiner weiteren Erläuterung. Es sind alle üblichen derartigen Anstrichmittel geeignet.

Es ist auch möglich, Beschleuniger für den Härter zu verwenden. Diese werden dann dem Bindemittel bzw. dem Anstrichmittel zugesetzt. Beispiele für Beschleuniger sind solche auf Aminbasis, wie Dimethylanilin, Dimethyl-p-toluidin, Diethylanilin, Dihydroxydiethyl-p-toluidin.

Der Härter wird mit Hilfe eines bei Raumtemperatur festen Weichmachers auf das feste Kernmaterial aufgebracht. Die Methode besteht darin, dass ein Gemisch aus Kernmaterial, z.B. Glasperlen und/oder kalziniertem Flintstein; Dibenzoylperoxid als Härter; und einem bei Raumtemperatur festen kristallinen Weichmacher, dessen Schmelzpunkt niedriger als der Zersetzungstemperatur des Härters ist, auf eine derartige Temperatur erwärmt wird, daß der Weichmacher im geschmolzenen Zu-

stand vorkommt, aber diese Temperatur soll niedriger als die Zersetzungstemperatur des Härters sein. Darauf wird das Gemisch gekühlt, wodurch eine einfache Schicht aus Härter in dem jetzt festen Weichmacher auf der Oberfläche des Kernmaterials gebildet wird. In der Weise werden feine Kristalle des Peroxids zusammen mit dem Weichmacher auf die Oberfläche des Kernmaterials abgesetzt. Ein geeigneter fester Weichmacher zur Anwendung in Kombination mit Dibenzoylperoxid ist Dicyclohexylphthalat. Die Menge Härter beträgt gewöhnlich 2 bis 10 und vorzugsweise 4 bis 8 Gewichtsprozent, berechnet auf die Gesamtmasse, während der Härter und der bei Raumtemperatur feste Weichmacher üblicherweise in einem relativen Gewichtsverhältnis zwischen 7 : 3 und 3 : 7 angewendet werden. Ein in dieser Weise mit Dibenzoylperoxid bekleidetes Kernmaterial besitzt ausgezeichnete und dauerhafte freifließende Eigenschaften, was dieses Material für industrielle Verwertung sehr geeignet macht.

Die erfindungsgemäßen Abstreumittel können auch gefärbt sein. So kann beispielweise das Kernmaterial eine Färbung aufweisen. Es ist jedoch auch möglich, zusammen mit dem Härter, ein Pigment aufzubringen. Es ist auf diese Weise möglich, verschiedene Färbungen herzustellen, wobei die Pigmentierung der Abstreumittel gleich oder unterschiedlich von der der zu härtenden Bindemittel sein kann.

Das erfindungsgemäß bereitgestellte streufähige körnige Material kann in üblicher Weise aufgetragen werden, z.B. mit Walzenstreuer, Perlspitze oder einer Kombination von beiden, wie beispielsweise mit Vorrichtungen, die in EP-A-0 074 494 oder in der DE-A-21 60 311 beschrieben werden.

Zur Erzielung einer Verkehrsflächen-Markierung wird zunächst das Anstrichmittel aufgetragen. Anschließend wird mit dem streufähigen mit Härter behandelten erfindungsgemäßen Griffigkeits- und/oder Reflexionsmittel behandelt. Der Auftrag des Griffigkeits- und/oder Reflexionsmittels kann selbstverständlich auch im Gemisch mit nichtbehandelten entsprechenden Mitteln erfolgen. Eine weitere Auftragsmöglichkeit besteht im gleichzeitigen Abspritzen und Aufstreuen von Bindemittel bzw. Griffigkeits- und/oder Reflexionsmittel durch getrennte Düsensysteme.

Andere Flächen, wie Fassaden oder Wände, Treppen und Böden, Wege und Bahnsteige können z.B. mit dem flüssigen Bindemittel behandelt werden, worauf das erfindungsgemäß körnige Material mit üblichen Vorrichtungen aufgespritzt wird.

Das erfindungsgemäß körnige Material ist ein dauerhaftes freifließendes Produkt, das sehr einfach hergestellt werden kann, und das für das schnelle Härteln einer Schicht aus flüssigem Bindemittel sehr wirksam ist, wobei eine erhebliche klei-

nere Menge Härter als bisher erforderlich ausreicht.

#### Beispiel 1

Ein Gemisch aus 90 Gew. TIn Glasperlen (Korngröße 0,1 - 0,6 mm) und 10 Gew. TIn Lucidol CH 50 (Dibenzoylperoxid /Dicyclohexylphthalat 50/50; Handelsprodukt der Fa. AKZO Chemie, Niederlande) wird in einem Mischer auf 67 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur schmilzt das Dicyclohexylphthalate und wird das Dibenzoylperoxid in Form einfacher Kristalle gleichmäßig darin verteilt. Sodann wird gekühlt, wodurch das Dicyclohexylphthalat auf der Oberfläche der Glasperlen kristallisiert unter Bildung einer festen narten Bekleidung, welche die Dibenzoylperoxidkristalle enthält. In dieser Weise wird ein dauerhaftes freifließendes Produkt erhalten, das sich leicht handhaben lässt.

Auf einer Fahrbahn wird in üblicher Weise ein weiß pigmentierter Acrylatanstrich (Acrylharz Plexilith 421 der Röhm GmbH) aufgebracht, (Lösung eines Acrylharzes in Acrylestern), (Schichtdicke 600 µm). Unmittelbar anschließend wird das vorstehend bereitete Produkt satt abgestreut (so daß die Acrylatoberfläche völlig bedeckt ist). Man erhält auf diese Weise einen gehärteten Anstrich nach einer Trocknungszeit von 10 Minuten.

#### Beispiel 2

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, aber statt Glasperlen wird jetzt Luxovit 0,5 - 1 (gesintertes Flintsteinpulver mit einer Korngröße von 0,5 bis 1 mm; Handelsprodukt der Fa. Superfos Dammann-Luxol, Dänemark) angewendet. Das so erhaltene Produkt ist ebenfalls dauerhaft freifließend und leicht handhabbar.

Durch Abstreuen des Produktes auf einen Anstrich, wie beschrieben im Beispiel 1, wird ebenfalls nach kurzer Zeit ein gehärteter Anstrich erhalten.

#### Beispiel 3

Das im Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird nochmals wiederholt, aber jetzt mit einem 50/50 Gemisch aus den dort beschriebenen Glasperlen und Luxovit 0,5 - 1. Das erhaltene Produkt ist freifließend und gut haltbar.

Durch Abstreuen dieses Produktes auf einen Anstrich, wie beschrieben im Beispiel 1, wird nach kurzer Zeit ein gehärteter Anstrich erhalten.

#### Beispiel 4

Das im Beispiel 2 beschriebene Verfahren wird wiederholt, aber es wird von einem Gemisch ausgegangen, bestehend aus 86 Gew. TIn Luxovit 0,5

- 1, 10 Gew. TIn Lucidol CH 50 und 4 Gew. TIn rotem Eisenoxidpigment. Es wird ein rot gefärbtes Produkt erhalten, das freifließend und leicht handhabbar ist.

Das so erhaltene Produkt wird auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise abgestreut auf einen Acrylatanstrich derselben Art wie im Beispiel 1 beschrieben, jedoch ohne Pigment. So wird nach einer kurzen Trocknungszeit von rund 10 Minuten eine rot gefärbte Markierung erhalten, die z.B. einen Fahrradweg angeben kann.

#### Beispiel 5

Ein Gemisch aus 95 TIn Bauxit (2-3 mm) und 5 TIn Lucidol CH 50 (50% Dibenzoylperoxid - 50% Dicyclohexylphthalat) wird in einem doppelwandigen Mischer auf 70 °C erwärmt und anschließend gekühlt. Nach Abkühlung ist ein freifließendes Gemisch aus Bauxit erhalten worden, das mit einer gleichmäßigen Schicht Lucidol CH 50 überzogen ist. Eine Grundschicht, bestehend aus 80 TIn Degaroute 460 und 20 TIn Weichmacher (einem Chlorparaffin) wird auf die Straßendecke aufgebracht und mit dem überzogenen Bauxit satt abgestreut. Nach etwa 20 Minuten wird der Überschuß an Bauxit entfernt und ist eine starke Deckschicht erhalten worden.

#### Patentansprüche

1. Streufähiges körniges Material, geeignet zum Härteln von flüssigen Bindemitteln, die auf Substratoberflächen aufgebracht sind, dadurch gekennzeichnet, daß das körnige Material aus einem festen Kernmaterial besteht, an das Dibenzoylperoxid mit Hilfe eines bei Raumtemperatur festen Weichmachers, dessen Schmelzpunkt niedriger ist als die Zersetzungstemperatur des Dibenzoylperoxids, gebunden ist.
2. Streufähiges körniges Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernmaterial aus einem Griffigkeitsmittel und/oder Reflexionsmittel besteht.
3. Streufähiges körniges Material nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernmaterial mit einer einfachen Schicht aus Dibenzoylperoxid und festem Weichmacher beschichtet ist.
4. Streufähiges körniges Material nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der feste Weichmacher aus Dicyclohexylphthalat besteht.

5. Streufähiges körniges Material nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus Dibenzoylperoxid und festem Weichmacher auch ein Pigment enthält.
  6. Verfahren zur Herstellung eines streufähigen körnigen Materials nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das feste Kernmaterial, Dibenzoylperoxid und den bei Raumtemperatur festen Weichmacher bei einer Temperatur, die höher als die Schmelztemperatur des festen Weichmachers, aber niedriger als die Zersetzungstemperatur von Dibenzoylperoxid ist, zusammenbringt, die Komponenten bei dieser Temperatur unter solchen Bedingungen beibehält, daß eine gleichmäßige Verteilung von Dibenzoylperoxid und Weichmacher über die Oberfläche des Kernmaterials erfolgt, und das Gemisch anschließend kühlt.
  7. Verfahren zur Herstellung einer Deckschicht im Straßenbau oder zur Herstellung von Straßenmarkierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine flüssige Schicht auf die gewünschten Stellen aufbringt und darauf dann ein streufähiges körniges Material nach Ansprüchen 1 bis 5, oder hergestellt nach Anspruch 6, aufstreut.

## **Claims**

1. A pourable granular material suitable for hardening of liquid agglutinants applied to substrate surfaces, characterised in that the granular material consists of a solid basic material with which dibenzoylperoxide is combined with the aid of a softening agent, which is solid at room temperature and which has a melting point lower than the decompositional temperature of the dibenzoylperoxide.
  2. A pourable granular material according to claim 1, characterised in that the basic material is a gripping medium and/or a reflective medium.
  3. A pourable granular material according to claim 1 or 2, characterised in that the basic material is coated with a single layer of dibenzoylperoxide and solid softening agent.
  4. A pourable granular material according to claims 1 to 3, characterised in that the solid softening agent consists of dicyclohexylphthalate.
  5. A pourable granular material according to claims 1 to 4, characterised in that the coating of dibenzoylperoxide and solid softening agent

also contains a pigment.

6. A method of making a pourable granular material according to claims 1 to 5, characterised in that the solid basic material, dibenzoylperoxide and the softening agent which is solid at room temperature are brought together at a temperature which is higher than the melting temperature of the solid softening agent but lower than the decompositional temperature of dibenzoylperoxide, and which retains the components at this temperature under conditions such that a uniform distribution of dibenzoylperoxide and softening agent is obtained across the surface of the basic material, and that the mixture subsequently cools.
  7. A method of forming a top layer in road construction or of forming road markings, characterised in that a liquid layer is applied to the desired areas and then a pourable granular material according to claims 1 to 5, or formed according to claim 6, is poured on top.

## **Revendications**

- 30 1. Matériau granuleux capable de dispersion, adapté au durcissement par des liants liquides appliqués sur des surfaces de substrat, caractérisé en ce que le matériau granuleux se compose d'un matériau central solide, sur lequel du peroxyde de dibenzoyle est lié à l'aide d'un plastifiant solide à température ambiante, dont le point de fusion est plus bas que la température de décomposition du peroxyde de dibenzoyle.

35 2. Matériau granuleux capable de dispersion selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau central se compose d'un substance antidérapante et/ou d'une substance réfléchissante.

40 45 3. Matériau granuleux capable de dispersion selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le matériau central est recouvert d'une couche simple de peroxyde de dibenzoyle et de plastifiant solide.

50 5. Matériau granuleux capable de dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le plastifiant solide se compose de dicyclohexylphthalate.

55 6. Matériau granuleux capable de dispersion selon l'une ou l'ensemble des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le revêtement de peroxyde de dibenzoyle et de plastifiant solide

contient également un pigment.

6. Procédé pour la fabrication d'un matériau granuleux capable de dispersion selon l'une ou l'ensemble des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau central solide, le peroxyde de dibenzoyle et le plastifiant solide à température ambiante sont réunis à une température plus élevée que la température de fusion du plastifiant solide, mais plus basse que la température de décomposition du peroxyde de dibenzoyle, les composants sont maintenus à cette température dans des conditions telles qu'il en résulte une répartition uniforme du peroxyde de dibenzoyle et du plastifiant à la surface du matériau central et le mélange refroidit ensuite.

5

10

15

7. Procédé pour la production d'une couche de surface dans la construction de routes ou pour la fabrication de marquages au sol, caractérisé en ce qu'une couche liquide est appliquée aux endroits souhaités et un matériau granuleux capable de dispersion selon les revendications 1 à 5, ou fabriqué selon la revendication 6, est répandu sur celle-ci.

20

25

30

35

40

45

50

55

The invention concerns a pourable granular material suitable for hardening of liquid agglutinants applied to substrate surfaces. These substrate surfaces can be e.g. wall surfaces, house façades, station platforms, steps etc.

- 5 In particular the invention also concerns a pourable gripping medium and/or reflective medium for paint markings on road surfaces which can simultaneously produce the hardening of a previously applied hardenable liquid agglutinant. Road surfaces, car parks, and vehicular
- 10 surfaces in factory premises need to be extensively marked by application of white, yellow or other coloured markings. These coloured markings need to harden off or at least dry out in the shortest possible time so that they can be driven over generally after only a few minutes or, at most,
- 15 a few hours. In general, for high quality markings, so-called two-component paints are used. The two components can be kept individually in storage for a long time. After mixing, hardening occurs very quickly by chemical reaction, the components being selected in such a way that hardening
- 20 can be produced cold, i.e. at room temperature, without requiring additional further processes such as heating, high energy irradiation treatment and the like. In accordance with one method of operation, in order to guarantee a faultless chemical reaction for hardening, both
- 25 components are applied in the required mixing ratio by means of mixing appliances such as dosing pumps or conveyor pumps in which homogenisation can take place. Immediately afterwards the mixture is applied with paint spray-guns,

e.g. air-less guns. In order to produce the necessary gripping and reflective quality for roads or airports, a scatter medium, such as beaded glass, sand or mediums with porous surfaces, needs to be applied into or onto the

5 liquid material by means of cylinder applicators or injector sprays. In accordance with another well-known method of operation, the actual paint components are applied to the road surface using a conventional spraying process and the hardening components subsequently scattered

10 with a cylinder appliance either in dust form, or, in certain cases, in a mixture with gripping mediums and beaded glass particles. Because of the low specific weight of the hardeners, e.g. the peroxides, striations caused by wind currents are possible, with the result that the

15 preselected amount of scatter medium cannot be kept constant, so that a relatively great loss of material is caused during application of the scatter medium, thus producing uneven hardening. In order to help to prevent such problems, both processes and appliances for the

20 marking of vehicular surfaces by the application of cold-hardening two-component paints and, in certain cases, gripping mediums and reflective mediums, have been made available.

In the process described in EPA 00 74 494, for example, the

25 hardening components are applied in the form of a solution or dispersion. Immediately afterwards, or after several hours, the second component is applied, which, after mixing with the first component, results in a cold-hardening

agglutinant. In certain cases, pigments can also be applied and, immediately afterwards, gripping mediums and/or beaded glass. In a process such as this, a great deal of hardener is required, the thickness of the layers 5 is limited and several applications of components are necessary.

EP-A-0 165 906 describes the production of road markings in which a liquid agglutinant is applied together with a gripping or reflective medium that is coated with a catalyst for hardening the agglutinant, e.g. 10 benzoylperoxide. For this coating, an organic solvent, preferably such as acetone, is used that can be evaporated away afterwards. This well-known process has the disadvantages firstly that an organic solvent is used which 15 afterwards has to be evaporated off, secondly that generally good adherence can only be obtained if the basic material is, to a certain extent, porous or at least has a roughened surface, and thirdly that a free-flowing product which retains its free-flowing properties over a longer 20 period is not obtained in all circumstances.

It has now been found that the above-mentioned disadvantages can be eliminated if the granular material consists of a solid basic material with which benzoylperoxide can be combined by the use of a softening 25 agent which is solid at room temperature.

The invention relates to a process for the production of a pourable granular material such as that which is described later, as well as to the use of this material particularly for the production of a top layer in road construction or  
5 for the production of road markings.

The pourable granular material described here, together with e.g. a gripping medium and/or reflective medium as a solid basic material, has the advantage that it can be applied in one single application to the liquid agglutinant  
10 with which the surface, e.g. vehicular surface, has been treated and combines the dual function of the hardener (dibenzoylperoxide) and the properties of colour, structure, grip or reflection, thus avoiding the need for several applications of different solid and/or liquid  
15 layers. In addition, it has the potential of providing favourable dosage proportions; it has been shown that considerably lower amounts of hardener, relative to the agglutinant used, are necessary compared with previous requirements. Because of the strong combination of the  
20 hardener medium with the relatively heavy main filling ingredient there is no danger of wind striations occurring. It has also been shown that it produces an excellent overall hardening effect on the agglutinisation system together with the binding-in of the basic material such as  
25 e.g. the gripping medium and/or reflective medium. Furthermore, by introducing the hardener to combine with the basic material to a high specific weight, greater top layers of the liquid agglutinant can be hardened since the

heavy particles with the hardener in them ingress into the agglutinant layer and, in contrast to the light-weight hardener which has no base material and which floats on the top of the agglutinant layer, it is thus possible to bring  
5 about an overall hardening.

According to the invention, normal pourable solid base materials, such as e.g. gripping mediums and/or reflective mediums, are introduced as the basic material for the hardener. Pourable base materials usable as gripping  
10 mediums are, for example, sand, percolated sand (e.g. cristobalite sand), powdered quartz, calcinated flintstone. Examples of calcinated flintstone are the trade-name product "Luxovit" made by Superfos (Denmark) and the trade-name product "Minigrain" made by Sanson (France). Filling  
15 ingredients of this type, and, more particularly, the flintstone which is preferred according to the invention as a gripping medium, have grain sizes generally of 0.5 to 2.5 mm. Beaded glass e.g. is suitable as a reflective medium and the preferred sizes for grains of this are between 0.1  
20 and 0.8 mm.

Normal coating mediums which can be hardened by means of dibenzoylperoxide are those of an acrylic base and/or of a non-impregnated polyester base, or polyester- or acrylic-polymers dissolved in acrylic- or methacrylic-acid-ester-  
25 monomers. Process systems of this type are well-known to experts and require no further explanation. They are all suitable for the usual coating mediums of this type.

It is also possible to use precipitators for the hardener. These are then added to the agglutinant or the coating medium. Examples of precipitators are those on an amine base, such as dimethylanilin, dimethyl-p-toluidine,  
5 diethylanilin, dihydroxydiethyl-p-toluidine.

The hardener is applied to the solid basic material with the aid of a softening agent which is solid at room temperature. The method is as follows: a mixture of basic material, e.g. beaded glass and/or calcinated flintstone,  
10 dibenzoylperoxide as a hardener, and a crystalline softening agent which is solid at room temperature with a melting point lower than the decompositional temperature of the hardener, is heated to a temperature such that the softening agent reaches a melted state though still being  
15 lower than the decompositional temperature of the hardener. At this point the mixture is cooled, whereby a single layer of hardener within the now solid softening agent is formed on the surface of the basic material. In this way fine crystals of the peroxide together with the softening agent  
20 are deposited on the surface of the basic material. A suitable solid softening agent for use in combination with dibenzoylperoxide is dicyclohexylphthalate. The amount of hardener is usually 2 to 10 and preferably 4 to 8 per cent by weight of the total mixture, whilst the hardener  
25 and the softening agent which is solid at room temperature is normally applied at a relative weight ratio of between 7 : 3 and 3 : 7. A basic material coated in this way with dibenzoylperoxide possesses excellent and lasting free-

flowing properties which makes this material very suitable for industrial use.

The spray agents according to the invention can also be coloured so that the basic material, for example, can have  
5 a coloration. It is, however, also possible to apply a pigment together with the hardener. In this way it is possible to produce different colorations wherein the pigmentation of the spray agent can be either the same as, or different from, that of the agglutinants which are to be  
10 hardened.

According to the invention, the resultant pourable granular material can be applied in the normal way, e.g. either with a cylinder sprayer, or a bead-gun or a combination of both, as, for example, with appliances which are described  
15 in EP-A-0 074 494 or in DE-A-21 60 311.

In order to make vehicular surface markings, first of all the coating medium is applied. This is then followed by an application of the pourable gripping and/or reflective medium which has been treated with hardener as in  
20 accordance with the invention. The application of the gripping and/or reflective medium can, of course, also be made in a mixture with non-treated appropriate agents. A further possible method of application is simultaneously to spray and sprinkle on the agglutinant or gripping and/or  
25 reflective medium by means of separate injector systems.

Other surfaces such as façades or walls, steps and floorings, paths and station platforms can e.g. be treated with the liquid agglutinant by spraying on the granular material stated in accordance with the invention with the  
5 normal appliances.

The granular material as stated in accordance with the invention is a lasting and free-flowing product which is very easy to make and very effective for the rapid hardening of a coating of liquid agglutinant, for which  
10 purpose a considerably smaller amount of hardener is required than previously.

Example 1

A mixture of 90 parts by weight of beaded glass (grain size 0.1 - 0.6 mm) and 10 parts by weight of Lucidol CH 50  
15 (dibenzoylperoxide / dicyclohexylphthalate 50/50; trade-name product made by AKZO Chemie, Netherlands) is heated in a mixer to 67° C. At this temperature the dicyclohexylphthalate melts and the dibenzoylperoxide is distributed evenly within it in the form of single  
20 crystals. Then it is cooled, with the result that the dicyclohexylphthalate crystallises on the surface of the beaded glass particles to form a solid hard crust which contains the dibenzoylperoxide crystals. In this way, a lasting free-flowing product is obtained which can be  
25 handled easily.

A white pigmented acrylate coating (acrylic resin Plexilin 421 made by Röhm GmbH) is applied to a section of road in the usual way, (solution of an acrylic resin in acrylester), (thickness of layer 600  $\mu\text{m}$ ). Immediately 5 afterwards, the above prepared product is sprayed on thickly (so that the acrylate surface is fully covered). In this way, after a drying time of 10 minutes, a hardened coating is obtained.

Example 2

10 The process described in Example 1 is repeated, but this time Luxovit 0.5 - 1 (percolated powdered flintstone with a grain size of 0.5 to 1 mm; trade-name product made by Superfos Dammann-Luxol, Denmark) is used instead of beaded glass particles. The product obtained in this way is, 15 likewise, lasting and free-flowing and easy to handle.

By spraying the product on to a coated surface, as described in Example 1, a hardened coating is similarly obtained after a short time.

Example 3

20 The process described in Example 1 is repeated once again, but this time with a 50/50 mixture of the beaded glass

particles described there and Luxovit 0.5 - 1. The product thus obtained is free-flowing and very durable.

By spraying this product on to a coated surface, as described in Example 1, a hardened coating is obtained  
5 after a short time.

Example 4

The process described in Example 2 is repeated, but a mixture is used consisting of 86 parts by weight of Luxovit  
10 0.5 - 1, 10 parts by weight of Lucidol CH 50 and 4 parts by weight of red iron-oxide pigment. A red coloured product is obtained that is free-flowing and easy to handle.

The product thus obtained is sprayed in the same way as described in Example 1 on to an acrylate coating of the  
15 same type as described in Example 1, but without pigment. Thus, after a short drying time of about 10 minutes, a red coloured marking is obtained which can indicate, for example, a cycle pathway.

Example 5

20 A mixture of 95 parts bauxite (2-3 mm) and 5 parts Lucidol CH 50 (50% dibenzoylperoxide - 50% dicyclohexylphthalate) is heated in a double-walled mixer to 70°C and afterwards

cooled. After cooling, a free-flowing mixture of bauxite overlain with an even layer of Lucidol CH 50 will have been obtained. A base-coat layer consisting of 80 parts Dегарoute 460 and 20 parts softening agent (a chloride of 5 paraffin) is applied to the road surface and sprayed thickly with the overlain bauxite. After approximately 20 minutes the excess bauxite is removed to give a strong top layer.

CLAIMS

1. A pourable granular material suitable for hardening of liquid agglutinants applied to substrate surfaces, characterised in that the granular material consists of a solid basic material with which dibenzoylperoxide is combined with the aid of a softening agent, which is solid at room temperature and which has a melting point lower than the decompositional temperature of the dibenzoylperoxide.
- 10 2. A pourable granular material according to claim 1, characterised in that the basic material is a gripping medium and/or a reflective medium.
3. A pourable granular material according to claim 1 or 2, characterised in that the basic material is coated with a single layer of dibenzoylperoxide and solid softening agent.
- 15 4. A pourable granular material according to claims 1 to 3, characterised in that the solid softening agent consists of dicyclohexylphthalate.
- 20 5. A pourable granular material according to claims 1 to 4, characterised in that the coating of dibenzoylperoxide and solid softening agent also contains a pigment.
6. A method of making a pourable granular material according to claims 1 to 5, characterised in that the solid basic material, dibenzoylperoxide and the softening agent which is solid at room temperature are brought together at a temperature which is higher than the melting temperature of the solid softening agent but lower than the

decompositional temperature of dibenzoylperoxide, and which retains the components at this temperature under conditions such that a uniform distribution of dibenzoylperoxide and softening agent is obtained across the surface of the basic  
5 material, and that the mixture subsequently cools.

7. A method of forming a top layer in road construction or of forming road markings, characterised in that a liquid layer is applied to the desired areas and then a pourable granular material according to claims 1 to 5, or formed  
10 according to claim 6, is poured on top.

PATENTS ACT 1977

VERIFICATION OF TRANSLATION

I, Brian Follett, Technical Translator to A.R.Davies & Co., Chartered Patent Agents, of 27, Imperial Square, Cheltenham, GL50 1RQ, do hereby certify that I am well acquainted with the English and German languages, and that the following translation made by me is, to the best of my knowledge and belief, a true and correct translation into the English language of the specification as accepted for grant in respect of European Patent Application No. 902 006 62 - 6.

Signed.....  
  
Brian Follett

Date.....12.2.94....